

Helsinki 18.11.2004

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patentihakemus nro
Patent application no

20031615

Tekemispäivä
Filing date

07.11.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C22B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä kuparin poistamiseksi sinkkisulfaattiliuoksesta"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kaila
Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Csoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

MENETELMÄ KUPARIN POISTAMISEKSI SINKKISULFAATTILIUOKSESTA

KEKSINNÖN ALA

5 Keksintö kohdistuu menetelmään kuparin poistamiseksi kloridipitoisesta sinkkisulfaattiliuoksesta. Sinkkisulfaattiliuos muodostetaan liuottamalla sinkkipitoista materiaalia rikkihappopitoisen liuoksen avulla. Muodostettu sinkkisulfaattiliuos johdetaan liuospuhdistukseen, jonka ensimmäinen vaihe on kuparinfoisto.

10

KEKSINNÖN TAUSTA

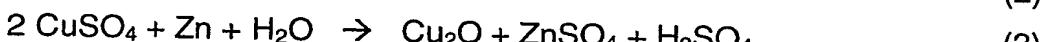
Hydrometallurgisessa sinkinvalmistusprosessissa sinkkipitoinen malmi rikastetaan, pasutetaan ja liuotetaan rikkihappoon. Ainakin osa sinkkirikasteesta voidaan liuuttaa myös suoraan ilman pasutusta.

15 15 Liuotuksessa vapautuu sinkin ohella myös mm. kuparia, kobolttia, nikkeliä ja kadmiumia. Perinteisesti nämä metallit eli epäpuhtaudet poistetaan tai erotetaan väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta pelkistämällä sinkkipulverilla liuospuhdistusprosessissa. Metallien erottaminen voidaan suorittaa yhdessä tai useammassa vaiheessa saostusreaktoreissa tai vastaavissa. Em. 20 metallien poistamisen jälkeen sinkki pelkistetään liuoksesta elektrolyytisesti. Epäpuhtaudet täytyy poistaa sinkkisulfaattiliuoksesta liuospuhdistusvaiheissa, jotta aikaansaadaan onnistunut ja tehokas elektrolyysi sinkin pelkistämiseksi. Sinkin raaka-aine voi myös sisältää kloridia ja tämä on poistettava sinkkisulfaattiliuoksesta tietylle tasolle ennen elektrolyysiä, jossa 25 se aiheuttaa mm. korroosio- ja työhygieniaongelmia.

30 Kuparin erottaminen sinkkisulfaattiliuoksesta on tärkeää, sillä elektrolyysisä kupari saostuu sinkin mukana katodille, jolloin syntyy epäpuhdasta sinkkiä. Lisäksi kupari saattaa aiheuttaa paikallisparien syntymistä, mikä alentaa virtahyötyssuhdetta. Perinteisesti kupari sementoidaan sinkkipulverin avulla joko erillisessä kuparinfoistovaiheessa tai yhdessä koboltin ja kadmiumin kanssa. Sementointi on sähkökemiallinen vaihtoreaktio, jossa jalompi metalli

saostuu ja epäjalompi liukenee. Kun kupari saostetaan erillisessä vaiheessa, on edullista jättää pieni määrä kuparia liuokseen seuraavia liuospuhdistusvaiheita varten, sillä pieni kuparimäärä on eduksi erityisesti koboltin saostusvaiheessa. Kuparin sementointivaiheessa tapahtuu mm.

5 seuraavia reaktioita:



10 Saostettu kuparisakka voidaan käyttää raaka-aineena esimerkiksi kuparisulatossa.

Liuospuhdistuksen toinen vaihe on yleensä koboltin ja nikkelin erotus. Tässä vaiheessa käytetään usein sinkkipulverin lisäksi lisäreagenssina arseeni- tai antimoniyhdisteitä. Nikkelin ja koboltin saostuminen edellyttää kuitenkin 15 kuparin olemassaoloa liuoksessa. Viimeisenä puhdistusvaiheena on yleensä kadmiumin poisto.

Kuten aikaisemmin on todettu, sinkkisulfaattiliuoksessa olevan kloridin määrä on alennettava tietylle tasolle (yleensä alle 200 mg/l) ennen kuin liuos 20 johdetaan elektrolyysiin. Kun sinkkisulfaattiliuos valmistetaan rikasteesta, joka ensin pasutetaan, poistuu klori suurimmaksi osaksi jo pasutuksen yhteydessä. Eri rikasteista pyritään muodostamaan sellainen rikasteseos, että syntyvän liuoksen Cl-pitoisuus ei nouse liian korkeaksi. Ilman pasutusta tapahtuvien suoraliuotusprosessien yleistymisen jälkeen Cl-poisto on ja tulee 25 olemaan tarpeellinen prosessivaihe.

30 Sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistuksessa tarvittavan sinkkipulverin määrä on laitoksesta riippuen 2 – 10 % prosessin tuotannosta. Näin kulutettu sinkki pitää valmistaa elektrolyysisä uudelleen, joten se lisää merkittävästi sähkön tarvetta. Tuotetun sinkin määrä on myös vastaavasti pienempi.

Koska uudelleen valmistettavan sinkin kustannus on merkittävä, on sementoinnissa käytettävän sinkkipulverimäärän pienentämiseksi etsitty erilaisia keinoja. EP-hakemusjulkaisussa 134644 on esitetty, että epäpuhtausmetallien erottamisasteen parantamiseksi ja sinkkipulverimäärän pienentämiseksi liuokseen johdetaan joitain flokkulanttia. Sopivan sinkkipulverimäärän syöttöä on myös pyritty kontrolloimaan redox-potentiaalisäädöllä, joka on mainittu mm. US-patentissa 4,252,622.

AU-patentissa 536376 on mainittu, että sinkkipulverisementoinnin lisäksi 10 kuparia voidaan poistaa sinkkisulfaattiliuoksesta sementoimalla metallisella raudalla, teräksellä, sulfidisaostuksella tai saostamalla emäksisenä sulfaattina sekä neste-nesteuutolla ja ioninvaihdolla. Patentissa ei kuitenkaan kuvata tämän lauseen lisäksi mitään muuta menetelmää kuin sinkkipulverisementointia.

15 Kirjassa Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, VCH Verlagsgesellschaft & Co, Germany 1996, Vol. 28A, on mainittu osassa Zinc; Graf, G., s. 524, että sinkkiä jalompien metallien poisto sinkkisulfaattiliuoksista ioninvaihtajien avulla on vielä kehitysvaiheessa.

20 US-patentissa 4,004,174 on kuvattu kloridin poistoa sinkkisulfaattiliuoksesta. Sen mukaisesti kloridia sisältävään sinkkisulfaattiliuokseen johdetaan yksiarvoista kuparia, joka pH:ssa alle 2,6 muodostaa kuparikloridia, joka saostuu liuoksesta. Yksiarvoista kuparia saadaan liuokseen esimerkiksi 25 johtamalla liuokseen kupari(II)sulfaattia ja sinkkipulveria. Sinkkipulverin sijasta voidaan käyttää myös kuparipulveria. Eräs vaihtoehto on syöttää liuokseen yksiarvoista kuparioksidia Cu_2O . Kun liuokseen syötetään suoraan kupari(I)oksidia, säästytään sinkkipulverin syötöltä kloridinpoistovaiheeseen. Tällöin Cu_2O valmistetaan kloridinpoistossa syntyvästä kuparikloridista 30 esimerkiksi natriumhydroksidin avulla. Kloridinpoiston jälkeen liuokseen pitää vielä jäädä kaksiarvoista kuparia 0,5 g/l, joka pelkistetään sinkkipulverin avulla yksiarvoiseksi. Cl-poistosta tuleva liuos johdetaan kuparipisto-

vaiheeseen ja Cl-poiston yhteydessä muodostunut liukoinen (kaksiarvoinen) kupari saostetaan sinkkipulverisaostuksella. Esimerkeissä menetelmää on käytetty galvanointipölyjen käsittelyssä ja prosessissa ei kuparia ole luontaisesti mukana.

5

KEKSINNÖN TARKOITUS

Nyt kehitetyn menetelmän tarkoituksesta on poistaa kuparia selektiivisesti väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta sellaisen kiinteän erotusmateriaalin avulla, jolla on kuparille selvästi suurempi affinitetti kuin sinkille.

10 Menetelmän avulla voidaan oleellisesti vähentää sinkkipulverin käyttöä sinkkisulfaattiliuoksen liuospuhdistuksen yhteydessä. Menetelmä soveltuu yhdistettäväksi liuospuhdistuksen osavaheen tapahtuvan kloridinpoiston kanssa.

15 **KEKSINNÖN YHTEENVETO**

Keksinnön mukaisen menetelmän oleelliset tunnusmerkit käyvät esille patenttivaatimuksista.

20 Keksinnön mukaisessa menetelmässä kupari poistetaan väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta ioninvaihtimen tai muun kiinteän selektiivisen erotusmateriaalin avulla, jolla on kuparille selvästi suurempi affinitetti kuin sinkille.

25 Ioninvaihto on yksi tapa erottaa ja ottaa talteen ionimuodossa olevat metallit liuoksista. Menetelmässä ioninvaihtimet ottavat liuoksesta tiettyjä ioneja ja luovuttavat niiden tilalle ekvivalentin määrän toisia ioneja. Suurin osa markkinoilla olevista orgaanisista ioninvaihtohartseista on poly(styreeni-divinylibentseeni)runkoisia (PS-DVB)-hartseja. Koska kyseisellä polymerrillä ei ole luontaisia ioninvaihto-ominaisuksia, niihin täytyy lisätä 30 ioninvaihto-ominaisuksia omaavia funktioalisia ryhmiä. Yksi orgaanisten ioninvaihtohartsien ryhmästä on kelatoivat ioninvaihtohartsit, joiden rakenteessa on ryhmiä, jotka voivat muodostaa komplekseja tiettyjen

metallien kanssa. Suurin osa kaupallisista kelatoivista ioninvaihtimista ja muista erotusmateriaaleista on polymeeripohjaisia, jolloin niiden pinnalle on kiinnittynyt kompleksinmuodostajia tai kelatoivia ryhmiä. Selektiivisellä kiinteällä erotusmateriaalilla tarkoitetaan lähinnä ioninvaihtimen tyypisesti 5 toimivia ja käytettäviä materiaaleja, jotka eivät kirjaimellisesti ota liuoksesta ioneja ja vaihda niitä toiseen, vaan erotusmateriaali voi olla selektiivinen esimerkiksi jollekin hapolle tai suolalle. Siten erotusmateriaali voi ottaa liuoksesta esimerkiksi rikkihappoa tai kuparisulfaattia. Koska jako 10 ioninvaihtimen ja selektiivisen erotusmateriaalin välillä on toistaiseksi selkiintymätön, käytetään tekstissä tästä eteenpäin nimitystä ioninvaihdin ja sillä tarkoitetaan molempia ryhmiä.

Yleisesti kelatoivat hartsit ovat erittäin selektiivisiä sekä raskasmetalleille että arvometalleille. Arvometalleilla tarkoitetaan tässä yhteydessä paitsi 15 jalometalleja myös muita metalleja kuten ei-rautametalleja. Sen lisäksi kelatoivat hartsit ovat kalliita ja kinetiikaltaan hitaita. Erääät kehitetyt silikarunkoiset kelatoivat ioninvaihtimet ovat pitkäikäisiä ja niillä on suuri dynaaminen kapasiteetti. Ne on kehitetty mm. poistamaan ja erottamaan 20 metalleja ja metallikomplekseja selektiivisesti vesiliuoksista ja orgaanisista liuoksista.

Erityisen merkittävä etu silikarunkoisilla ioninvaihtimilla on se, että ne eivät turpoa eivätkä kutistu suolaliuoksissa. Ne ovat siten selvästi kestävämpää osmoottista shokkia vastaan kuin polymeeriset ioninvaihtimet, joilla turpoaminen ja kutistuminen ovat ongelmia, etenkin väkevissä suolaliuoksissa. Tilavuuden pysyminen muuttumattomana on myös tärkeä etu, kun ioninvaihtoprosessi toteutetaan kolonneissa. Silikarunkoisilla ioninvaihtimilla kolonneihin ei tarvitse jättää tyhää tilaa ioninvaihtimen turpoamiselle kuten polymeerillä ioninvaihtimilla.

30

Nyt on kehitetty menetelmä kelatoivan piirunkoisen ioninvaihtimen käyttämiseksi kuparin poistoon väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta. Väkivällä

sinkkisulfaattiliuoksella tarkoitetaan liuosta, jonka sinkkipitoisuus on luokkaa 30-200 g Zn/l ja kuparipitoisuus esimerkiksi luokkaa 100–2000 mg/l. Valmistajat tarjoavat useampia ioninvaihtimia, jotka ovat selektiivisiä kuparin suhteeseen, mutta tässä tapauksessa ioninvaihtimen tulee olla hyvin selektiivinen, sillä on huomioitava, että liuoksessa sinkin määrä voi olla jopa 300-kertainen kuparin määrään verrattuna. Selektiivisellä ioninvaihtimella tarkoitetaan erityisesti sitä, että ioninvaihdin ei poista liuoksesta sinkkiä. Kelatoivien ioninvaihtimien joukosta on löytynyt vaihtoehtoja, jotka ovat erittäin selektiivisiä erityisesti kuparille, ja jotka kestävät hajoamatta erityisen hyvin happamia, mutta myös emäksisiä olosuhteita. On todettu, että kupari saadaan poistettua selektiivisesti väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta, jonka kuparipitoisuus on korkea, käyttämällä piirunkoista ioninvaihdinta, jonka funktionaalisenä ryhmänä toimii polymeerinen amiini. Parhaiten kuparin erottaminen onnistuu pH-alueella yli 3,5, edullisesti alueella 3,7 – 4,2. Keksinnön mukaista menetelmää kehitettäessä on myös selvitetty, mitä eri vaiheita ioninvaihtimella tapahtuvaan kuparinpoistoon kuuluu.

Kun kuparinpoisto $ZnSO_4$ -liuoksesta suoritetaan käyttämällä piirunkoista kelatoivaa ioninvaihdinta, menetelmän eri vaiheisiin kuuluu ioninvaihtimen emäsesikäsittely, ioninvaihtimen käsittely kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparin poisto epäpuhtaasta väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta kuparille selektiivisellä ioninvaihtimella, kuparin desorptio eli ioninvaihtimen regenerointi ja kuparin saostaminen regenerointiliuoksesta. Ioninvaihtoon perustuva kuparinpoisto toteutetaan ioninvaihtokolonneissa ja se on edullista toteuttaa jatkuvatoimisena prosessina.

Kokeissa on todettu, että vapaassa emäsmuodossa olevan ioninvaihtimen kuparikapasiteetti on huomattavasti suurempi kuin hoppokäsitellyn ioninvaihtimen. Ioninvaihtimen emäsesikäsittely suoritetaan laimealla emäksellä, esim. 0,1 M natriumhydroksidilla. Emäskäsittelyssä neutraloidaan ioninvaihtimeen hopporegeneroinnissa jänyttä hoppoa. Kyseinen ioninvaihdin on niin selektiivinen hapolle, että esim. kupari- ja sinkkisulfaatti

eivät pysty sitä syrjäyttämään, joten ioninvaihdin täytyy muuttaa näin vapaaseen emäsmuotoon ennen varsinaista latausvaihetta. Emäskäsittelyn edistymistä voidaan seurata mittaamalla kolonnista ulos tulevan liuoksen pH:ta. Emäksen syöttäminen voidaan lopettaa, kun kolonnista tulevan liuoksen pH lähestyy kolonniin syötettävän emäsliuoksen pH:ta. Emäksen syöttämisen jälkeen ioninvaihdin pestäään syöttämällä pedin läpi riittävä määrä vettä kuten ioninvaihdinkäsittelyyn normaalisti kuuluu.

Kehiteltääessä kuparinpoistoa ioninvaihtimen avulla todettiin, että valmistajan antama normaali suositus, joka käsittää emäskäsittelyn, kuparinpoiston ja regeneroinnin, ei ollut sellaisenaan sopiva väkevälle sinkkisulfaattiliuokselle. Jos emäskäsittelyn jälkeen ioninvaihtimeen syötetään väkevää sinkkisulfaattiliuosta kuparinpoistoa varten, sinkki alkaa saostua kolonniin emäksisenä sinkkisulfaattina pH:n noustessa. Suoritetuissa kokeissa todettiin, että ennen varsinaista kuparinpoistoa tarvitaan ioninvaihtimen esikäsittely kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, jonka pH on vähintään 2. Käsittely suoritetaan emäskäsittelyn ja sen jälkeisen vesipesun jälkeen. Sen tarkoituksena on ladata vapaassa emäsmuodossa olevaan ioninvaihtimeen sinkkisulfaattia lievästi happamasta liuoksesta ja siten estää seuraavassa, varsinaisessa kuparinpoistovaiheessa liuoksen pH:n nouseminen ja sinkin saostuminen emäksisinä sinkkisulfaatteina tai muina vastaavina yhdisteinä. Tämänkin vaiheen jälkeen on pedin vesipesu, jonka jälkeen peti on valmis varsinaiseen kuparinpoistovaiheeseen.

Kuparinpoistovaiheessa petiin syötetään kuparipitoista sinkkisulfaattiliuosta eli raakaliuosta sopivalla syöttönopeudella ja ioninvaihdin ottaa selektiivisesti talteen kuparin liuoksesta. Liuoksen syöttämistä jatketaan kunnes ioninvaihtimen kuparikapasiteetti on käytetty ja kuparia alkaa tulla pedistä läpi. Varsinaisen kuparinpoistovaiheen jälkeen peti pestäään vedellä ja seuraavaksi ioninvaihdin regeneroidaan. Ioninvaihdin poistaa niin tarkkaan kaiken kuparin liuoksesta, että välttämättä koko prosessin liuosvirtaa ei tarvitse käsittellä vaan osavirran käsittely on mahdollista, jos liuokseen

sallitaan jäädä tietty kuparipitoisuus. Tietty kuparipitoisuus liuoksessa on edaksi, jos liuos johdetaan seuraavaksi koboltinpoistoon.

Kuparinpoistovaiheen jälkeinen ioninvaihtimen regenerointi suoritetaan 5 tunnetulla tavalla käsittelemällä sitä laimealla rikkihappoliuoksella, jolloin regenerointiliuoksena saadaan hapan kuparisulfaattiliuos. Liuoksessa voi olla mukana myös pieniä pitoisuuksia seuraavia metallia: Zn, Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cd, ja Pb. Tärkeintä on kuitenkin selektiivisen ioninvaihdon avulla tuottaa liuos, jossa on mahdollisimman vähän sinkkiä. Näin estetään 10 sinkkitappiot liuospuhdistuksen kuparinpoistovaiheessa.

Kuparin poisto regenerointiliuoksesta eli happamasta kuparisulfaatti- liuoksesta tapahtuu sulfidisaostuksella. Tällöin kupari ja ainakin osittain myös muut metallit kuten Co, Ni ja Cd saadaan saostettua sulfideinaan käyttämällä 15 reagenssina esimerkiksi natriumsulfidia Na_2S tai joitain muuta sopivaa sulfidia.

On todettu, että ioninvaihtoon perustuvalla menetelmällä on mahdollista poistaa kupari sinkkisulfaattiliuoksesta jopa täydellisesti. Koska käytäntö on 20 kuitenkin osoittanut, että pieni kuparimäärä sinkkisulfaattiliuoksessa edesauttaa koboltin ja kadmiumin erottamista seuraavissa prosessivaiheissa, kannattaa liukseen jättää tavalla tai toisella osa kuparista.

Sinkkiprosessin raaka-aine kuten sinkkirikaste sisältää usein kloridia. 25 Erityisesti menetelmässä, jossa sinkkirikastetta ei pasuteta vaan se liuotetaan ns. suoraliuotuksena, syntyvälle sinkkisulfaattiliuokselle on useimmiten suoritettava kloridinpoisto ennen kuin liuos johdetaan elektrolyysiin. Kuten tekniikan tason kuvaussa todettiin, eräs tapa kloridin poistamiseksi on saostaa se kupari(I)oksidin avulla kuprokloridina CuCl . Nyt 30 on todettu, että sinkkiprosessissa on edullista yhdistää kloridinpoisto- menetelmä, jossa kloridi saostetaan kuparin avulla ja kuparinpoisto- menetelmä, joka suoritetaan ioninvaihtimen avulla. Tekniikan tason

julkaisusta käy esille, että osa kloridin poistoon käytetystä kuparista menee liuokseen kaksiarvoisena. Kun kloridinpoistoon yhdistetään kuparinpoisto ioninvaihtimen avulla, syntvä kaksiarvoinen kupari on helposti poistettavissa liuoksesta muun kuparinpoiston yhteydessä ilman ylimääristä sinkkipulverikulutusta. Kloridinpoistomenetelmä on edullinen toteuttaa ioninvaihdolla tapahtuvan kuparinpoiston yhteydessä sekä silloin, kun raakaliuoksen Cl-pitoisuus on alhainen, että myös silloin, kun Cl-pitoisuus on korkea.

10 Kloridinpoisto väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta suoritetaan johtamalla haluttu osa liuoksesta ensin jäähdytykseen. Tämän jälkeen suoritetaan kloridinpoisto tunnetulla tavalla kupari(I)oksidin eli kuparioksiduulin avulla, jolloin kloridi saostuu kuprikloridina. Liuokseen johdetaan myös elektrolyysin paluuhappoa eli rikkihappoliuosta liuoksen pH:n säätämiseksi

15 alueelle 1,5 – 3,9. Kuparioksiduulia, jota on muodostettu prosessin myöhemmässä vaiheessa, syötetään liuokseen, jolloin seuraavat reaktiot tapahtuvat:

$$\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HSO}_4^- \quad (5)$$

20 Kuten reaktiosta (5) nähdään, rikkihappoisessa liuoksessa tapahtuu Cu_2O :n disproportioinaatiota kaksiarvoiseksi kupariksi Cu^{2+} ja elementtikupariksi. Muodostunut kupari saostuu kuten kuprikloridikin. Reaktioista voidaan myös päätellä, että liuoksen kloridinpoistovaiheen jälkeinen kloridipitoisuus määräää ulostulevan liuoksen Cu^{2+} -pitoisuuden. Jos siis kloridipitoisuus halutaan laskea alhaiseksi, vastaavasti myös kaksiarvoista kuparia syntyy liuokseen. Kloridinpoistosta tulevan ja ioninvaihtimeen johdettavan liuoksen Cu-pitoisuus on edullisesti välillä 500 – 5000 mg/l. Kaksiarvoisen kuparin määräää liuoksessa voidaan säätää säätämällä kloridinpoistovaiheeseen

25 syötettävän kuparioksiduulin määräää, liuoksen lämpötilaa ja pH:ta. Reaktioiden etenemisnopeus kasvaa, kun kuparioksiduulin määrä liuoksessa on korkea tai kun pH on matala.

Kloridinpoistoa varten liuos on jäähdytettävä lämpötilaan, joka on korkeintaan 45 °C. Kloridinpoisto toimii parhaiten lämpötilassa 30 – 40 °C. Kun liuos on jäähdytetty, se voidaan kloridinpoiston jälkeen johtaa 5 kuparinpoistoon, sillä ioninvaihdin toimii hyvin myös kloridinpoiston lämpötiloissa. Kuparin avulla tapahtuvassa kloridinpoistossa liukenevan kuparin määrä riippuu siitä, kuinka alas liuoksen Cl-pitoisuus halutaan laskea. Edellä kuvattu ioninvaihdin puolestaan toimii hyvin myös korkeassa kuparipitoisuudessa, joten on edullista johtaa kloridinpoistosta tuleva liuos 10 ainakin osittain ioninvaihtimella tapahtuvaan kuparinpoistoon.

Kloridinpoistossa on mahdollista toimia kahdellakin tavalla: Ensinnäkin voidaan ottaa vain osa liuoksesta sivuvirtaan ja poistaa siitä kloridi mahdollisimman alhaiseen pitoisuuteen, 40 – 150 mg/l. Toisena vaihtoehtona on, että johdetaan koko liuosvirtaus kloridinpoiston läpi, mutta poistetaan vain osa kloridista eli Cl-pitoisuus jää tasolle 150 – 200 mg/l. Ensimmäisestä vaihtoehdosta on seurausena, että liuoksen kuparimäärä nousee selvästi. Toisessa vaihtoehdossa liuosta ei tarvitse jäähdyttää kuin noin lämpötilaan 45 °C, sillä osittainen kloridinpoisto voidaan suorittaa 20 siinäkin lämpötilassa. Kloridinpoiston astetta määriteltäessä pitää myös huomioida se, että seuraavaan liuospuhdistusvaiheeseen menevässä liuoksessa on myös mukana kuparia. Siten esimerkiksi ensin mainittu tapa, jonka mukaan vain tietty osa raakaliuoksesta kiertää kloridinpoiston ja ioninvaihdolla tapahtuvan kuparinpoiston kautta, on edullinen. Tällöin osa 25 raakaliuoksesta johdetaan suoraan seuraavaan liuospuhdistusvaiheeseen ja tämä osa sisältää siellä tarvittavan kuparin. Kloridinpoistovaiheen kautta kiertävästä liuoksesta voidaan kupari poistaa lähes kokonaan ioninvaihtimen avulla.

30 Kloridinpoiston yhteydessä muodostuva metallinen kupari jää kuprikloridisakkaan ja kaksiarvoinen kupari on liuoksessa. Syntyvä kuprikloridi-kuparisakka erotetaan liuoksesta ja voidaan käsittellä sopivalla

emäksellä kuten lipeällä, NaOH, kuparikloridin konvertoimiseksi takaisin kuparioksiduuliksi. Muodostettua kuparioksiduulia vastaava sakkamäärä johdetaan takaisin kloridinpoistovaiheeseen. Loppu sakasta poistetaan ja yhdistetään sakkaan, joka syntyy ioninvaihdon sulfidisaostuksen yhteydessä.

5 NaCl-pitoinen liuos johdetaan ulos prosessista. Sakka voidaan myös palauttaa takaisin kokonaisuudessaan kuten tekniikan tason mukaisessa patentissa on selitetty. Asiantuntijalle on kuitenkin selvää, että kaikki reaktiot eivät aina ole täysin tasapainossa, joten on edullista poistaa osa sakasta tässä vaiheessa.

10 Kuparikloridin emäskäsittelyssä syntyvä kuparioksiduuli ei aina riitä kaiken kloridin saostukseen ja sitä varten otetaan raakaliuoksesta pieni osa sivuvirtaan, jossa siitä sementoidaan sinkkipulverin avulla metallista kuparia. Kun kupari reagoi edelleen kuparisulfaatin kanssa, muodostuu kuparioksi-15 duulia, joka johdetaan kloridinpoistovaiheeseen:

$$\text{CuSO}_4 + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}^0 \quad (6)$$

$$\text{CuSO}_4 + \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (7)$$

20 Kloridinpoistovaiheen ja ioninvaihdolla tapahtuvan kuparinpoistovaiheen yhdistämisellä saavutetaan ainakin seuraavia etuja:

- Kloridinpoistovaiheesta tulevan liuoksen lämpötila on ioninvaihtovaiheeseen sopiva.

- Kloridinpoistovaiheessa liuoksen kuparipitoisuus nousee verrattuna raakaliuoksen kuparipitoisuuteen. Liuoksen korkea kuparipitoisuus on edullista ioninvaihtomenetelmälle, mutta perinteisessä menetelmässä se tarkoittaa lisääntynytä sinkkipulverin kulutusta, ja tästä pyritään kustannussyistä välttämään.

25 - Kloridinpoistovaiheesta tulevan liuoksen pH on ioninvaihtomenetelmää varten edullisella tasolla, mutta perinteistä kuparinpoistomenetelmää varten liian matala. Kun kuparinpoisto suoritetaan kloridinpoiston jälkeen perinteisellä tavalla, pitää liuoksen pH:ta nostaa ennen kuin se voidaan johtaa sinkkipulverin avulla

tapahtuvaan kuparinpoistoon. Tämä tarkoittaa jonkin emäksen syöttöä prosessiin, joka taas nostaa tuotantokustannuksia. Ioninvaihtomenetelmä toimii laajoissa pH-rajoissa eikä sen pH-säätö ole niin tarkkaa kuin perinteisessä menetelmässä.

5

KUVALUETTELO

Keksintöä kuvataan vielä kuvan 1 mukaisen virtauskaavion avulla, jossa on esitetty eräs prosessin edullinen suoritusmuoto,
 10 kuvassa 2 on esitetty graafisen kuvajen avulla eri metallien talteenotto-
 prosentti sinkkisulfaattiliuoksen pH:n funktiona käyttämällä erästä keksinnön
 mukaista ioninvaihdinta,
 kuva 3 esittää sinkin läpäisykäyrää eluointitilavuuden funktiona, kun
 käytetään erästä keksinnön mukaista ioninvaihdinta,
 kuva 4 nähdään kuparin läpäisykäyrä eluointitilavuuden funktiona, kun
 15 käytettiin kuvien 2 ja 3 mukaista ioninvaihdinta, ja
 kuva 5 esittää regenerointiliuoksen kupari- ja sinkkipitoisuksia eluointi-
 tilavuuden funktiona.

KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELOSTUS

20 Kuvassa 1 on esitetty eräs edullinen menetelmä väkevän sinkkisulfaatti-
 liuoksen eli raakaliuoksen kloridin ja kuparinpoiston toteuttamiseksi.
 Menetelmässä osa liuospuhdistukseen tulevasta raakaliuoksesta johdetaan
 jäähdytykseen 1, jossa liuos jäähdytetään lämpötilaan 30 - 45 °C. Kloridin-
 25 poistoon ohjattavan raakaliuosmääränsä suuruus riippuu liuoksen kloridi-
 pitoisuudesta siten, että elektrolyysiin menevän liuoksen kloridipitoisuus ei
 ole suotavaa olla yli 200 mg/l. Jäähdytyksen jälkeen liuokseen syötetään
 elektrolyysin paluuhappoa eli rikkihappopitoista liuosta siten, että liuoksen pH
 on kloridinpoistolle sopivalla alueella. US-patentissa sopivaksi alueeksi oli
 määritelty pH alle 2,6, mutta olemme todenneet, että toiminta-alue 1,5 – 3,9
 30 on sopiva.

Kloridinpoistovaiheessa 2 liuokseen syötetään kuparioksiduulia Cu_2O , joka saostaa liuoksessa olevan kloridin edellä esitettyjen reaktioiden 4 ja 5 mukaisesti. Muodostuva kuparipitoinen sakka erotetaan liuoksesta kiintoaine-erotuksessa 3. Erotuksessa syntynyt liuos johdetaan kuparin-5 poistoon ja alite kloridipesuun 4. Pesuvaiheessa kloridit pestäään pois sakasta sopivan hydroksidin kuten natriumhydroksidin avulla, jolloin syntyy liukoista natriumkloridia ja kuparioksiduuli-kuparisakkaa. Pesun jälkeen suoritetaan taas kiintoaine-erotus 5. Osa erotuksessa muodostuneesta alitteesta kierrätetään takaisin kloridinpoistoon 2 ja osa poistetaan yhdistettäväksi 10 ioninvaihdinkäsittelyn yhteydessä syntyvään sakkaan (ei tarkemmin kuvassa). NaCl-pitoinen liuos poistetaan prosessista.

Koska kloridipesussa muodostuneen oksiduulin määrä ei riitä kloridinpoistovaiheen koko tarpeeseen, lisätarve täydennetään johtamalla 15 pieni osa raakaliuoksesta toiseen sivuvirtaan. Sivuvirrassa muodostetaan kuparioksiduulia Cu_2O :n saostusvaiheessa 6 saostamalla raakaliuoksen kuparia sinkkipulverin avulla. Muodostunut kuparioksiduuli johdetaan yhdes-20 sää kloridipesussa syntyneen oksiduulin kanssa kloridinpoistovaiheeseen 2.

25 Kloridinpoistovaiheen jälkeisestä kiintoaine-erotuksesta 3 tuleva sinkkisulfaattiliuos johdetaan kuparinpoistovaiheeseen 7, jossa kupari poistetaan ioninvaihtimen avulla. Tarvittaessa liuoksen pH:ta säädetään sopivalla emäslisäyksellä (ei tarkemmin kuvassa). Ioninvaihtovaiheeseen on kuvassa merkitty katkoviivalla eri vaiheet, (emäsesikäsittely, käsittely kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuksella, kuparinpoisto ja regenerointi). Käytännössä edellä kuvatut vaiheet tapahtuvat peräkkäisesti samoissa kolonneissa. Ioninvaihtovaiheesta tuleva kuparivapaa liuos yhdistetään raakaliuokseen, ja yhdistetty liuos syötetään koboltinpoistovaiheeseen 8. Ioninvaihtimen läpi kulkevasta liuoksesta poistetaan kupari lähes täydellisesti, mutta raakaliuoksessa olevan kuparin määrä on koboltinpoistovaihetta varten riittävä. Ioninvaihtovaiheesta tuleva regenerointiliuos johdetaan sulfidisaostuksen.

ESIMERKIT

Esimerkki 1

Suoritetussa kokeessa käytettiin kelatoivaa ioninvaihdinta, jolla on alkyylyisyyloitu silikarunko. Esimerkin tapauksessa funktioalisena ryhmänä 5 on haaroittunut polyetyleeni-imiini. Koe suoritettiin huoneen lämpötilassa. Kuvan 2 mukaisissa ioninvaihtimen tasapainokokeissa on käytetty em. ioninvaihdinta. Kuvasta nähdään, että hartsia on erityisen selektiivinen kuparin suhteen pH-alueella 3,5 - 4,2, kun muiden metallien, erityisesti sinkin erottuminen on hyvin vähäistä. Kolonnikokeissa ioninvaihdin muodostti 10 kolonnissa pedin, jonka läpi eri liuoksia ajettiin. Pettilavuudella (BV) tarkoitetaan ioninvaihtopedin kokonaistilavuutta kolonnissa mukaan lukien tyhjän tilan osuus.

Emäs-ZnSO₄-esikäsittelyssä happamuotoiseen ioninvaihtimeen ajettiin 0,1 M 15 NaOH:a kunnes kolonnista ulos tulevan liuoksen pH oli 12. Tämän jälkeen ioninvaihdin pestiin noin 8 pettilavuudella vettä ja vesipesun jälkeen ioninvaihtimen läpi ajettiin kuparivapaata ZnSO₄-liuosta (pH 4,9 ja 7,2 g Zn/l). Esikäsittelyvaiheen lopuksi ioninvaihdin pestiin noin 8 pettilavuudella vettä. Kuvassa on 20 3 on esitetty sinkin läpäisykäyrä kolonnista tulleen liuoksen määräni (eluointitilavuus) funktio, kun pettiin syötettiin laimeaa kuparivapaata sinkkisulfaattiliuosta. Kokeissa todettiin, että jos pettiin ajetaan väkevää sinkkisulfaattiliuosta (raakaliuosta) heti emäskäsittelyn jälkeen, pettiin alkaa muodostua emäksistä sinkkisulfaattia, joka saostuu väkevässä sinkkisulfaattiliuoksessa jo noin pH:ssa 5,5.

25 Laimean sinkkisulfaattiliuosesikäsittelyn jälkeen pettiin syötettiin ZnSO₄-liuosta, jonka pH oli 4,9 ja sinkkipitoisuus oli 182 g Zn/l ja kuparipitoisuus 624 mg Cu/l. Kuvassa 4 on esitetty kuparin läpäisykäyrä. Kuvasta voidaan havaita, että kupari alkaa tulla läpi kolonnista noin pettilavuuden 28 kohdalla. 30 Tästä nähdään, että emäsregenerointi yhdessä ZnSO₄-esikäsittelyn kanssa antaa hyvän kuparikapasiteetin käytetylle ioninvaihtimelle. Sinkin läpäisykäyrää ei ole esitetty, mutta latauksen tulosten mukaan emäsregenerointi ei

lisää merkittävästi sinkin adsorptiota ioninvaihtimeen, vaan se alkaa tulla heti läpi pedestä.

Kuvassa 5 on esitetty kuparin ja sinkin pitoisuudet ulostulevassa liuoksessa, 5 kun kuparilla ladattu ioninvaihdin regeneroitiin 1 M H_2SO_4 -liuoksella. Regenerointituloksen perusteella käytetyn ioninvaihtimen kuparikapasiteetiksi laskettiin 37,7 mg Cu/g. Regeneroitaessa sakka liukeni ja kupari tuli ulos regeneroinnin yhteydessä. Kuparin regenerointi ioninvaihtimesta onnistuu erittäin hyvin 1 M H_2SO_4 :lla. Ioninvaihtimella on todettu olevan erinomainen 10 happenSelektiivisyys esimerkiksi kupariin ja sinkkiin verrattuna. Regeneroinnin onnistuminen varmistettiin myös analysoimalla metallien määät regeneroidussa ioninvaihtimessa.

Esimerkki 2

15 Liuospuhdistukseen tulevan raakaliuoksen eli sinkkisulfaattiliuoksen kupari-pitoisuus on 1000 mg/l ja kloridipitoisuus 200 mg/l. Raakaliuoksesta 63% johdetaan jäähdytykseen kloridinpoistoa varten. Liuos jäähdytetään lämpötilaan 40 °C. Jäähdytettyn liukseen johdetaan elektrolyysin paluuhappoa, jonka määärä vastaa 1% koko raakaliuosmääristä ja tämän 20 avulla liuoksen pH säädetään arvoon 2,9.

Kloridinpoistovaiheessa liukseen johdetaan myöhemmistä vaiheista tulevaa liettää, joka sisältää kuparioksiduulia, Cu_2O , kloridien poistamiseksi kuparikloridina. Syötettävässä kuparioksiduulilietteessä olevan kuparin 25 määärä on 22% raakaliuoksessa olevan kuparin määristä ja liuostilavuus on 19% koko raakaliuoksen määristä.

Kloridinpoistovaihetta seuraa kiintoaine-erotus, josta saatava liuos johdetaan ioninvaihtimella tapahtuvaan kuparinpoistoon. Kuparinpoistoon menevän 30 liuoksen määärä on tällöin 82% koko raakaliuoksen määristä, sen kuparipitoisuus on noussut arvoon 1200 mg/l ja kloridipitoisuus laskenut tasolle 140 mg/l. Kiintoaine-erotuksen alitteen määärä on vain 1% raaka-

liuoksen määrästä. Alite johdetaan natriumhydroksidilla tapahtuvaan kloridipesuun, jossa kuparikloridi konvertoidaan kuparioksiduuliksi, metalliseksi kupariksi ja natriumkloridiksi. Syötettävän NaOH:n määrä riippuu tieteenkin alitteessa olevan kloridin määrästä. Kloridinpoistovaiheen jälkeen 5 on kiintoaine-erotus, jossa muodostunutta natriumkloridia poistetaan vastaava määrä kuin mitä lipeää syötettiin pesuvaiheeseen. Kiintoaineesta noin puolet poistetaan kierrosta ja toinen puoli johdetaan kloridinpoistoon.

10 Koska kloridipesun jälkeisestä kiintoaine-erotuksesta tuleva alite sisältää osittain myös elementtikuparia, joka ei reagoi kloridinpoistossa, kierrosta poistetaan kuparin määrästä vastaava määrä alitetta. Tämä tarkoittaa myös sitä, että takaisin kloridinpoistoon kierrätettävä osa alitteesta ei riitä poistamaan haluttua kloridimäärästä raakaliuoksesta. Riittävän kloridinpoiston aikaansaamiseksi osa raakaliuoksesta, 19% koko raakaliuoksen määrästä, 15 johdetaan kuparioksiduulisaostukseen. Oksiduulisaostusvaiheessa raaka-liuoksen kupari konvertoidaan sinkkipulverin avulla yksiarvoiseksi kuparioksidiksi Cu_2O . Tarvittavan sinkkipulverin määrä on noin 1,05-kertainen liuoksessa olevan kuparin määrään nähden. Muodostunut kuparioksiduulisakka johdetaan kloridinpoistoon.

20 Kuparinpoisto raakaliuoksesta tehdään esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Ioninvaihdon tuloksena saadaan liuos, jossa kuparipitoisuus on noin 1 mg/l ja kloridipitoisuus 140 mg/l. Saatu liuos yhdistetään raakaliuokseen ja johdetaan koboltti/nikkeli-poistovaiheeseen. Ioninvaihtovaiheen yhteydessä 25 syntynyt kuparisulfidisakka poistetaan kierrosta ja yhdistetään kloridinpoiston kiintoaine-erotuksessa syntyneeseen alitteeseen. Yhdistetty sakka johdetaan johonkin sopivaan kuparin talteenottosysteemiin.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä kuparin poistamiseksi sinkin elektrolyyttiseen valmistukseen menevästä, kloridia sisältävästä väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta eli raakaliuoksesta ioninvaihtimen tai muun selektiivisen erotusmateriaalin avulla, **tunnettu** siitä, että ainakin osa raakaliuoksesta johdetaan kuparinpoistoon, joka tapahtuu silikarunkoisen ioninvaihtimen tai muun selektiivisen kiinteän erotusmateriaalin avulla, jonka funktionaalisenä ryhmänä toimii polymeerinen amiini, ja liuos, josta kupari on poistettu, johdetaan liuospuhdistuksen seuraavaan vaiheeseen.
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihdin tai selektiivinen erotusmateriaali on kelatoiva ja sillä on alkylsilyloitu piirunko.
10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtovaihe muodostuu ioninvaihtimen tai muun selektiivisen erotusmateriaalin emäsesikäsittelystä, käsittelystä kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparinpoistosta, ioninvaihtimen regeneroinnista ja kuparin erottamisesta regenerointiliuoksesta.
15
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että raakaliuoksen sinkkipitoisuus on luokkaa 30 – 200 g/l.
20
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoistoon johdettavan raakaliuoksen kuparipitoisuus on luokkaa 100 – 2000 mg/l.
25
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen käsitteily suoritetaan kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, jonka pH on ainakin 2.
30

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparipoiisto ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa yli 3,5.
- 5 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparipoiisto ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa 3,7 – 4,2.
9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparin erotus regenerointiliuoksesta suoritetaan sulfidisaostuksena.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen tai selektiivisen erotusmateriaalin funktioaalisen ryhmänä toimiva polymeerinen amiini on polyetyleeni-imiini.
- 15 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen ioninvaihdolla tapahtuva kuparipoiisto ainakin osa raakaliuoksesta johdetaan kloridinpoistovaiheeseen.
- 20 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen kloridinpoistoa raakaliuos jäähdytetään lämpötilaan korkeintaan 45 °C.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen kloridinpoistoa raakaliuoksen pH säädetään alueelle 1,5 – 3,9.
14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kloridinpoisto suoritetaan kupari(I)oksidin, kuparioksiduulin avulla, jolloin liuoksen kloridi saostuu kuprikloridina.
- 30 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuprikloridi erotetaan liuoksesta ja konvertoidaan emäksen avulla

uudelleen kuparioksiduuliksi, joka ainakin osittain johdetaan takaisin kloridinpoistoon.

16. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että osa 5 raakaliuoksesta johdetaan kuparioksiduulisaostukseen, jossa liuoksen kupari saatetaan reagoimaan sinkkipulverin kanssa kuparioksiduulin muodostamiseksi, ja syntynyt Cu_2O johdetaan kloridinpoistovaiheeseen.

10 17. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kloridinpoistovaiheesta kuparinpoistoon johdettavan liuoksen kuparipitoisuus on luokkaa 500- 5000 mg/l.

15 18. Menetelmä kuparin ja kloridin poistamiseksi sinkin elektrolyyttiseen valmistukseen menevästä, kloridia sisältävästä väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta eli raakaliuoksesta, **tunnettu** siitä, että ainakin osa raakaliuoksesta johdetaan jäähdtykseen, jossa liuos jäähdytetään lämpötilaan 30 - 45 °C ja pH säädetään alueelle 1,5-3,9, 20 jonka jälkeen jäähdytetty liuos johdetaan kloridinpoistoon, joka suoritetaan kupari(I)oksidin, Cu_2O , avulla, jolloin liuoksen kloridi saostuu kuprikloridina; kuprikloridi erotetaan liuoksesta ja liuos johdetaan ainakin osittain kuparinpoistoon, joka tapahtuu silikarunkoisen ioninvaihtimen tai muun selektiivisen kiinteän 25 erotusmateriaalin avulla, jonka funktioonalisena ryhmänä toimii polymeerinen amiini, ja jolloin ioninvaihtovaihe muodostuu ioninvaihtimen emäsesikäsittelystä, käsittelystä kuparivapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, kuparinpoistosta, ioninvaihtimen regeneroinnista ja kuparin erottamisesta regenerointiliuoksesta; liuos, josta kloridi ja kupari on poistettu, johdetaan liuospuhdistuksen seuraavaan 30 vaiheeseen.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparikloridi erotetaan liuoksesta ja konvertoidaan emäksen avulla uudelleen kuparioksidiuliksi, joka ainakin osittain johdetaan takaisin kloridinpoistoon.

5

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että osa raakaliuoksesta johdetaan kuparioksidiulisaostukseen, jossa liuoksen kupari saatetaan reagoimaan sinkkipulverin kanssa kuparioksidiulin muodostamiseksi, ja syntynyt Cu_2O johdetaan kloridinpoisto-vaiheeseen.

10

21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihdin tai selektiivinen erotusmateriaali on kelatoiva ja sillä on alkyylisilyloitu piirunko.

15

22. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että raakaliuoksen sinkkipitoisuus on luokkaa 30 – 200 g/l.

20

23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoistoon johdettavan liuoksen kuparipitoisuus on luokkaa 500 – 5000 mg/l.

25

24. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen käsitteily suoritetaan kuparivapaalla sinkkisulfaatti-liuksella, jonka pH on ainakin 2.

25

25. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoisto ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa yli 3,5.

30

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparinpoisto ioninvaihtimella tapahtuu pH-arvossa 3,7 – 4,2.

27. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparin erotus regenerointiliuoksesta suoritetaan sulfidisaostuksena.

5 28. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtimen tai selektiivisen erotusmateriaalin funktioalisena ryhmänä toimiva polymeerinen amiini on polyetyleeni-imini.

TIIVISTELMÄ

Menetelmän tarkoituksesta on poistaa kuparia selektiivisesti väkevästä sinkkisulfaattiliuoksesta ionin-
5 vaihdon avulla. Menetelmän avulla voidaan oleellisesti vähentää sinkkipulverin käyttöä sinkki-
sulfaattiliuoksen liuospuhdistuksen yhteydessä.
Menetelmä on yhdistettävissä liuospuhdistuksen osavaiheena tapahtuvaan kloridien poistoon.

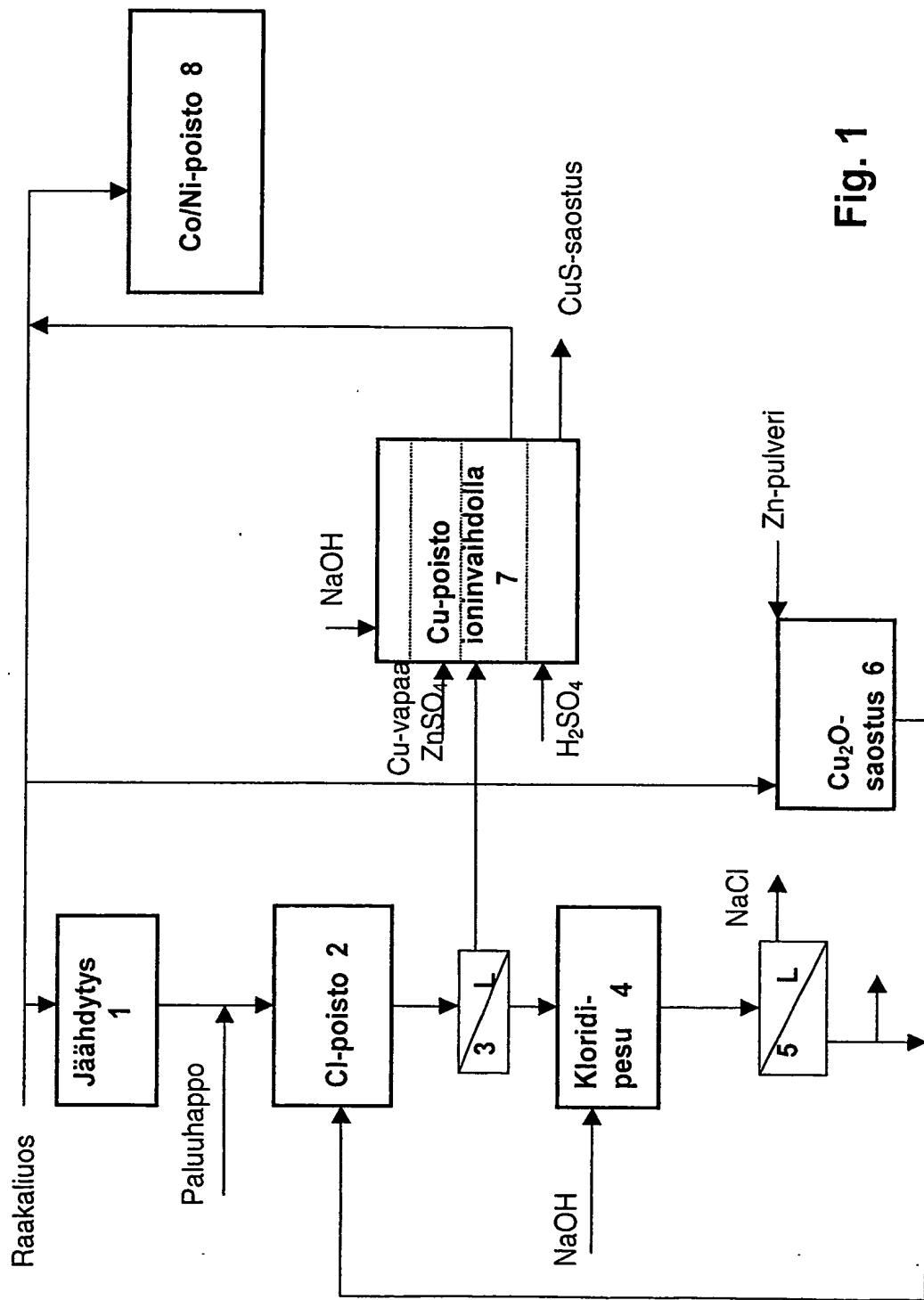


Fig. 1

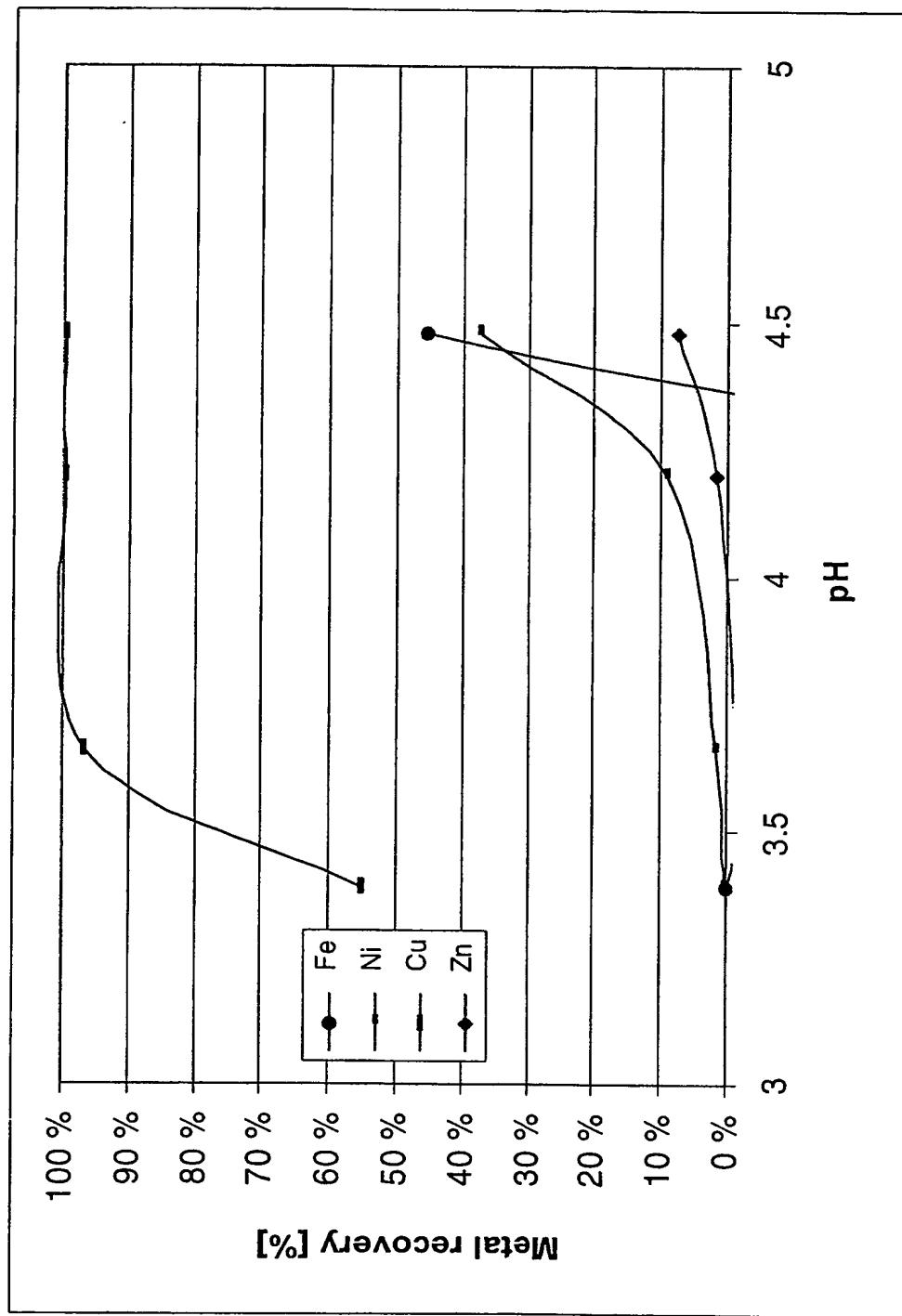


Fig. 2

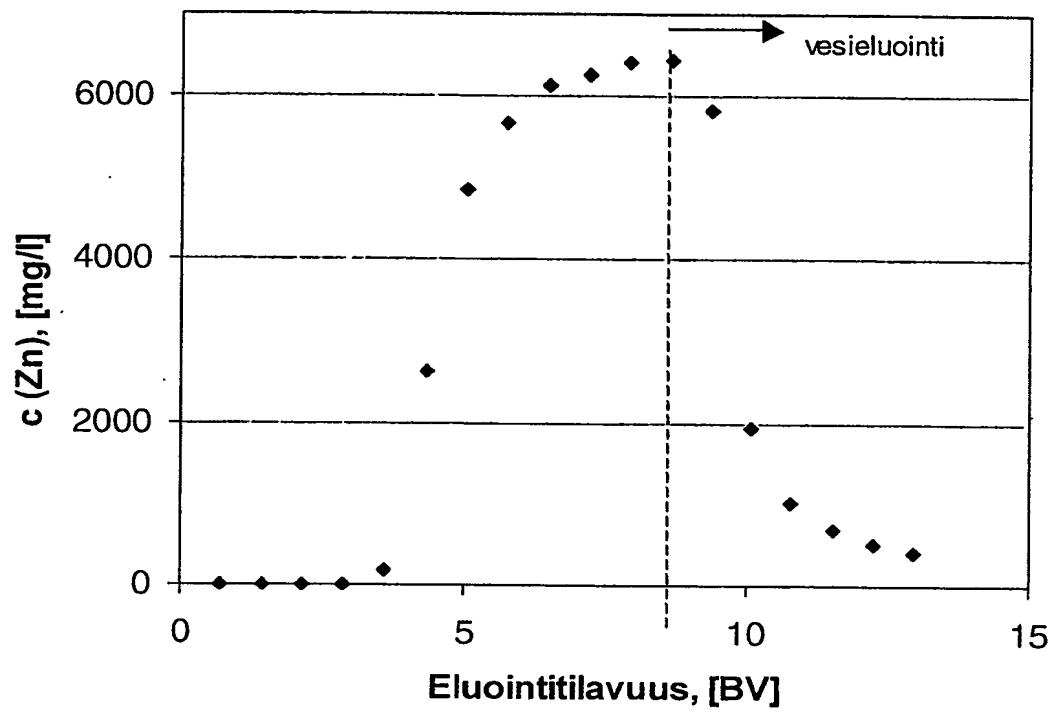


Fig. 3

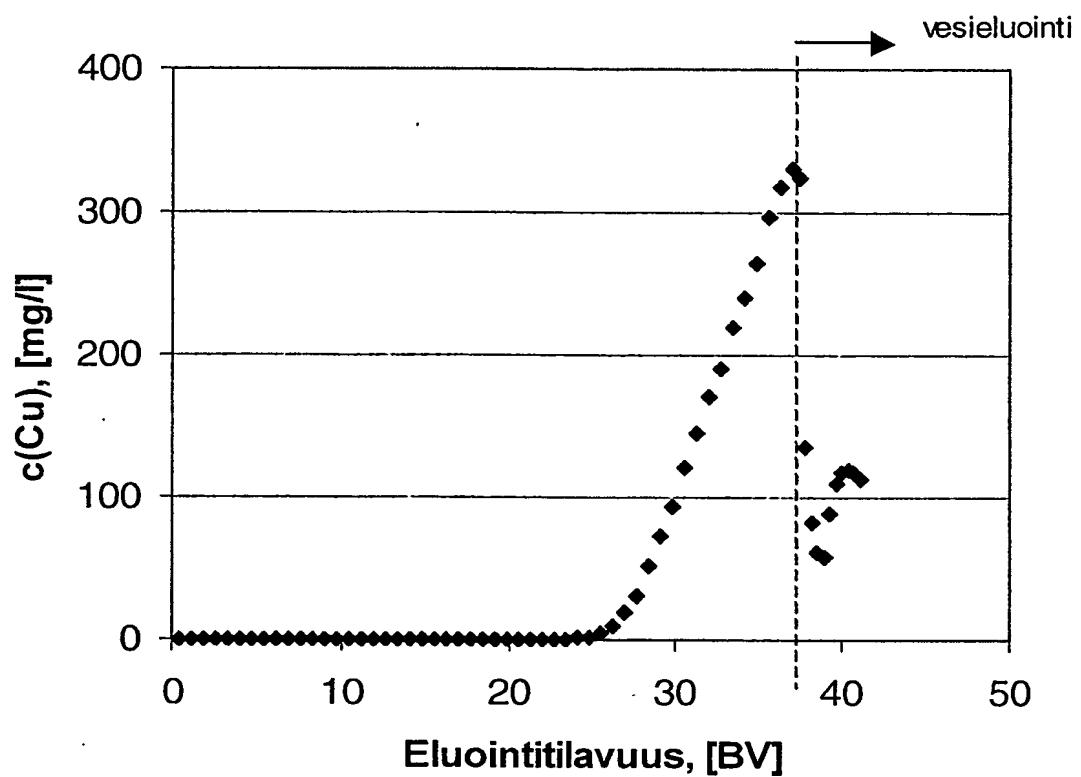


Fig. 4

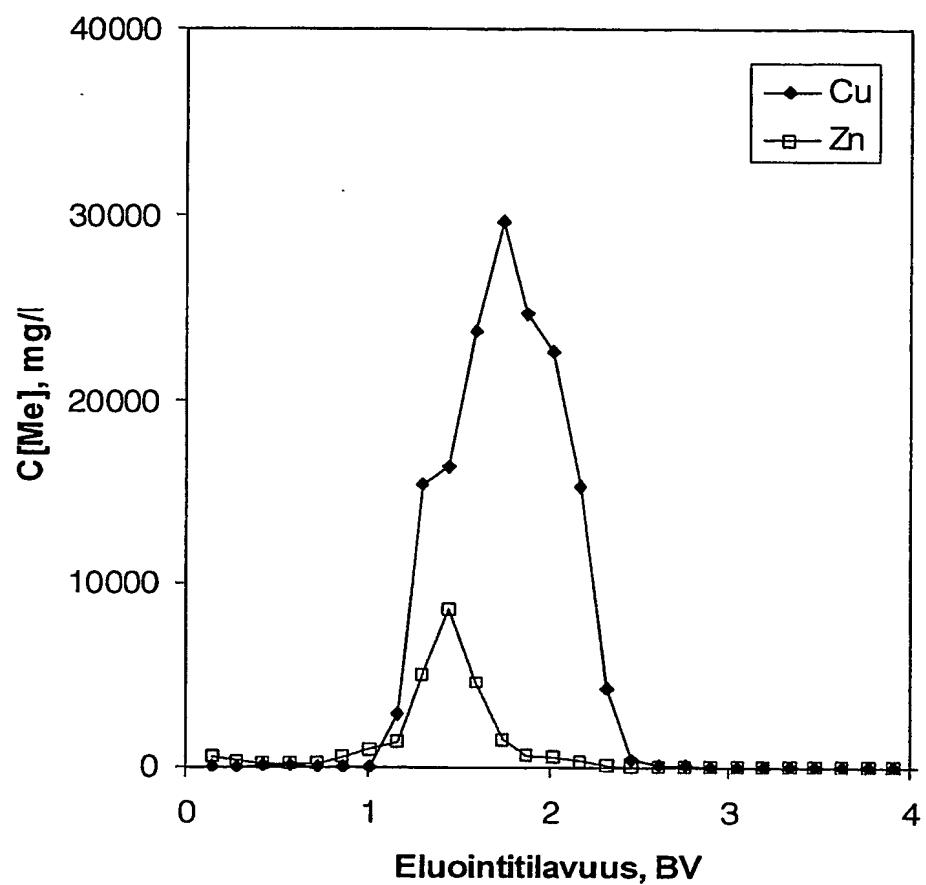


Fig. 5

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI04/000629

International filing date: 22 October 2004 (22.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20031615
Filing date: 07 November 2003 (07.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 26 November 2004 (26.11.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse